

TRANSPARENT FILM

Patent number: JP2002338703
Publication date: 2002-11-27
Inventor: KAWABATA HIROSUKE
Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: **B29C47/00; C08J5/18; C08L101/02; G02B5/30; B29C47/00; C08J5/18; C08L101/00; G02B5/30; (IPC1-7): C08J5/18; B29C47/00; C08L101/02; G02B5/30; B29L7/00**
- european:
Application number: JP20010142456 20010511
Priority number(s): JP20010142456 20010511

Report a data error here

Abstract of JP2002338703

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film with a less variation of retardation caused by a variation of temperature and a less dimension variation ratio under an environment of a high temperature.

SOLUTION: The transparent film comprises an amorphous thermoplastic resin. In the transparent film, an absolute value of inclination to a temperature of in-surface retardation measured from a front surface of the film is 0.15 nm/ deg.C or lower and an absolute value of the dimension variation ratio after allowed to stand at 90 deg.C for 60 hours is 0.07% or lower. An optical characteristic of such the film is good even under a high temperature and it is remarkably useful for a usage of a liquid crystal indication device used under a condition of high temperature.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (uspto)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2 0 0 2 - 3 3 8 7 0 3

(P 2 0 0 2 - 3 3 8 7 0 3 A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18 C E R	2H049
B 2 9 C 47/00		B 2 9 C 47/00	4F071
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	4F207
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	4J002
// B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
審査請求 未請求 請求項の数 8		O L	(全 1 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-142456 (P2001-142456)

(22) 出願日 平成13年5月11日 (2001. 5. 11)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 川端 裕輔

大阪府摂津市鳥飼西5-1-1鐘淵化学工業株式会社内

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明フィルム

(57) 【要約】

【課題】 温度変化に起因するリターデーションの変化が小さく、かつ、高温環境下での寸法変化率が小さいフィルムを提供すること。

【解決手段】 非晶性熱可塑性樹脂からなる透明フィルムであって、該フィルムの正面から測定した面内リターデーションの温度に対する傾きの絶対値が0. 1 5 nm / °C 以下、かつ9 0 °C で6 0 時間放置後の寸法変化率の絶対値が0. 0 7 % 以下である透明フィルムが提供される。このようなフィルムは、高温においても、光学特性が良好であり、高温条件下で使用される液晶表示装置用途に非常に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶性熱可塑性樹脂を含むフィルム用樹脂組成物からなる透明フィルムであって、該フィルムの法線方向から測定したリターデーションの温度に対する傾きの絶対値が $0.15\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、かつ 90°C で60時間放置後の寸法変化率の絶対値が 0.07% 以下である、透明フィルム。

【請求項2】 前記フィルムの法線方向から測定したリターデーションが、 65°C において 10 nm 以下である、請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】 前記フィルム用樹脂組成物が、(A)側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂、および(B)側鎖に置換または非置換フェニル基とニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する、請求項1または2に記載のフィルム。

【請求項4】 熱可塑性樹脂Aが、オレフィン成分と側鎖に置換または非置換マレイミド基を有する成分とからなる、請求項3に記載のフィルム。

【請求項5】 透明フィルムが、溶融押出法により成膜されたフィルムである、請求項1～4のいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項6】 偏光子保護フィルムである、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項7】 請求項6に記載のフィルムを有する偏光板。

【請求項8】 請求項1～4のいずれか1項に記載のフィルムを製造する方法であって、前記フィルム用樹脂組成物を、溶融押出法によりフィルムに成形する工程を包含する、方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、透明フィルムに関する。詳しくは、高温時におけるリターデーションが小さいフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器はますます小型化し、ノート型パソコン、ワードプロセッサ、携帯電話、携帯情報端末に代表されるように、軽量・コンパクトという特長を生かした液晶表示装置が多く用いられるようになってきている。これら液晶表示装置は、その表示品位を保つために各種透明フィルムが用いられている。また、携帯情報端末や携帯電話向けに液晶表示装置を更に軽量化する目的で、ガラス基板の代わりに樹脂フィルムを用いたプラスチック液晶表示装置も実用化されている。

【0003】 液晶表示装置の様に偏光を取り扱う場合、用いる樹脂フィルムは光学的に透明であることのほか、種々の光学特性が求められる。ガラス基板を樹脂フィルムに代えたプラスチック液晶表示装置用のフィルム基板の場合、複屈折と厚みの積で表されるリターデーションが小さいことが重要である。

【0004】 最近、カーナビゲーション用ディスプレイやコントロールパネルなど、車載用途用液晶ディスプレイの市場が拡大しており、それに伴い、液晶ディスプレイに用いられる偏光板に対する要求性能も厳しいものになっている。その一つとして高い耐久性がある。自動車内は、通常の室内と比較して、高温や低温、湿度、紫外線などの厳しい環境下となり、特に、真夏のダッシュボードに置かれた液晶ディスプレイは相当な高温になる。バックライトの発熱なども加わり、さらに長時間の使用によっても発熱の程度が大きくなる。このような高温環境下でも画像が歪まないことが必要である。

【0005】 光学特性の中でも、画像表示に大きな影響を及ぼす指標の一つがリターデーションである。リターデーションが環境温度に依存することは知られていたが、上記したように、液晶ディスプレイが高温環境下で使用されるようになったことに伴い、室温のみならず、高温時においてもリターデーションの安定していることが要求されるようになった。また、室温から高温まで広範な温度変化を受けてもリターデーションが大きく変化しない材料が望まれるようになった。

【0006】 液晶表示装置用の部材の一つである偏光板にも同様のことが要求される。偏光板は延伸されたポリビニルアルコール(PVA)系フィルムをヨウ素または二色性色素で染色した偏光子の少なくとも片面にトリアセチルセルロース(TAC)系フィルムを一例とする光学等方性に優れる偏光子保護フィルムを貼合して形成されており、偏光子保護フィルムのわずかなリターデーションが偏光板の特性を大きく左右する。従って、高温環境下において偏光子保護フィルムのリターデーションの絶対値が増加すれば、そのフィルムを液晶表示装置に用いた場合、表示画像の歪み、光漏れなどによるコントラストが低下する要因となる。このため、リターデーションは使用環境下における温度範囲(例えば、室温から 65°C)において、極力安定していることが望ましく、温度変化に起因するリターデーションの変化が小さいことが必要である。

【0007】 上記した光学特性と同様に、機械物性も高温環境下での使用において液晶表示装置の使用に影響を及ぼす。特に、偏光子保護フィルムの寸法変化率が大きければ、高温環境下での使用に際してフィルムが収縮し、液晶表示装置の画像の歪みや、極端な場合フィルムの変形により液晶表示装置が反る、などの要因となるために、寸法変化率は極力小さい方が好ましい。

【0008】 また、TAC系フィルムの代わりに、ポリカーボネート系フィルムや熱可塑性シクロオレフィン系フィルム等を偏光子保護フィルムとして用いることが提案されている。特に、三井化学製社製APELや日本ゼオン社製ZEONOR、JSR社製ARTONなどの熱可塑性ノルボルネン系フィルムはTAC系フィルムに比較して複屈折が出にくくまた、低いリターデーションの

フィルムを容易に得ることができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、TAC系フィルムは寸法変化率が大きい材料であり、高温環境下での使用が想定されている場合には品質上の問題がある。近年、TAC系フィルムを製造する際に、フィルムを特定の乾燥方法に従い乾燥することにより、リターデーションと寸法変化率が改善されたフィルムが提案されているものの、なお位相差の温度変化が大きいという課題は知られていない。

【0010】また、特に、前記熱可塑性シクロオレフィン系フィルムについては、リターデーションが小さくまた、応力を受けてもリターデーションが変化しにくいことが知られている。しかし、フィルムの製造方法により得られたフィルムの寸法変化率は大きく変化するにもかかわらず、高温時の光学的特性や機械的特性については検討されていない。

【0011】本発明の目的は、前記液晶表示装置の高温環境下での使用にあたり、表示品位を低下させることのないフィルムを提供することであり、具体的には、フィルムリターデーションの温度変化が小さく、かつ、高温環境下での寸法変化率が小さいフィルムを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明者は鋭意研究の結果、特定の構造と組成を有する重合体の組成物を用いることにより、リターデーションの温度変化が小さく、かつ、高温環境下での寸法変化率が小さいフィルムが得られることを初めて見出し、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明によれば、非晶性熱可塑性樹脂からなる透明フィルムであって、リターデーションの温度変化が小さく、かつ、高温環境下での寸法変化率が小さいフィルムであるために、液晶表示装置に組み込んだ場合には、使用環境下の温度が高くなっても、液晶表示装置の画像品位を低下させることなく、良好なものにすることができる。

【0014】すなわち、本発明は、非晶性熱可塑性樹脂からなる透明フィルムであって、該フィルムの正面から測定した面内リターデーションの温度に対する傾きの絶対値が $0.15\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、かつ 90°C で60時間放置後の寸法変化率の絶対値が 0.07% 以下を満たす透明フィルムに関する。

【0015】本発明は、以下の透明フィルムおよびその製造方法を提供するものであり、これにより、上記の目的が達成される。

【0016】(1) 非晶性熱可塑性樹脂を含むフィルム用樹脂組成物からなる透明フィルムであって、該フィルムの法線方向から測定したリターデーションの温度に対する傾きの絶対値が $0.15\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、か

つ 90°C で60時間放置後の寸法変化率の絶対値が 0.07% 以下である、透明フィルム。

【0017】(2) 前記フィルムの法線方向から測定したリターデーションが、 65°C において 10 nm 以下である、上記項(1)に記載のフィルム。

【0018】(3) 前記フィルム用樹脂組成物が、

(A) 側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂、および(B) 側鎖に置換または非置換フェニル基とニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する、上記項(1)または(2)に記載のフィルム。

【0019】(4) 熱可塑性樹脂Aが、オレフィン成分と側鎖に置換または非置換マレイミド基を有する成分とからなる、上記項(3)に記載のフィルム。

【0020】(5) 透明フィルムが、溶融押出法により成膜されたフィルムである上記項(1)～(4)のいずれか1項に記載のフィルム。

【0021】(6) 偏光子保護フィルムである、上記項(1)～(5)のいずれか1項に記載のフィルム。

【0022】(7) 上記項(6)に記載のフィルムを有する偏光板。

【0023】(8) 上記項(1)～(4)のいずれか1項に記載のフィルムを製造する方法であって、前記フィルム用樹脂組成物を、溶融押出法によりフィルムに成形する工程を包含する、方法。

【0024】

【発明の実施の形態】(リターデーション)本発明の透明フィルムは、フィルムの正面すなわち法線方向から測定したフィルム面内のリターデーションの温度に対する傾きの絶対値が $0.15\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、好ましくは $0.10\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。リターデーションの温度に対する傾きの絶対値が大き過ぎる場合には、温度の上昇に伴ってリターデーションが顕著に大きくなるために、高温環境下において、画像の歪みや光漏れなどが発生しやすい。

【0025】リターデーションの温度に対する傾きの絶対値は下記数式Iに従って計算される。

【0026】 (x_i, y_i) ($i=1, 2, \dots, 8$)において、

【0027】

【数1】

$$\text{傾き} = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2} \quad (\text{数式I})$$

【0028】ここで、 x_i は 25°C からの 85°C までの 10°C 間隔の温度を、 y_i は i 番目の温度におけるリターデーションを示す。

【0029】上記数式Iから理解されるように、リターデーションの温度に対する傾きとは、リターデーションの温度依存性の指標である。リターデーションの温度に対する傾きは、温度を横軸にとり、リターデーションを

縦軸にとってプロットされたリターデーションのデータを最小二乗法で近似した直線の傾きに対応する。すなわち、リターデーションの温度に対する傾きは、1℃の温度変化あたりのリターデーションの変化率に対応し、1℃の温度変化によりリターデーションが変化する程度の指標となる。

【0030】本発明におけるリターデーションは、波長589nmの可視光を用いて、フィルムの法線方向（入射角0°）から測定したフィルム面内のリターデーションである。

【0031】本発明の透明フィルムは、フィルムの法線方向より測定したフィルム面内のリターデーションが、65℃において好ましくは10nm以下、より好ましくは8nm以下、さらに好ましくは6nm以下である。65℃におけるリターデーションが大き過ぎる場合には、偏光子保護フィルムとして用いた際に、得られた偏光板の高温環境下における特性が低下する。

【0032】（その他の特性）本発明の透明フィルムの光弾性係数の絶対値は、好ましくは $2.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下である。より好ましくは $2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下である。さらに好ましくは $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下である。光弾性係数の絶対値が大き過ぎる場合には、高温環境下での偏光子の変形による応力により、フィルムに好ましくないリターデーションが引き起こされやすい。

【0033】本発明の透明フィルムの光線透過率は、好ましくは85%以上であり、より好ましくは、88%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。また、フィルムのヘーズは、好ましくは2%以下であり、より好ましくは1%以下である。

【0034】本発明の透明フィルムは、90℃で60時間放置後の寸法変化率の絶対値が0.07%以下であり、好ましくは0.05%であり、より好ましくは0.04%以下であり、さらに好ましくは、0.035%以下である。90℃で60時間放置後の寸法変化率の絶対値が大き過ぎる場合には、高温環境下での使用に際して透明フィルムが熱により変形しやすくなり、液晶表示装置に反りが生じやすくなるなどのために、画像品質の低下の要因となりやすい。

【0035】本発明の透明フィルムの透湿度は、好ましくは、65℃、90%RHにおいて、 $30 \sim 500 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr})$ である。より好ましくは $30 \sim 400 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr})$ であり、さらに好ましくは $30 \sim 300 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr})$ である。透湿度が小さ過ぎる場合は、偏光子保護フィルムをポリビニルアルコール系やウレタン系の水系接着剤を用いて偏光子と貼り合わせた時の接着剤の乾燥が困難になりやすい。また、偏光板に形成された後も、偏光子中に残存した水によりヨウ素ポリマーの離脱や分解が起きやすく、偏光子の耐久性が乏しくなりやすい。透湿度が大き過ぎる場合

には、偏光子と貼り合わせは問題ないものの、湿熱環境下でのフィルムを通る水分の透過量が大きいために、ヨウ素ポリマーの離脱や分解が起きやすい。

【0036】本発明の透明フィルムの厚みは、好ましくは $20 \mu\text{m}$ から $300 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $30 \mu\text{m}$ から $150 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $35 \mu\text{m}$ から $55 \mu\text{m}$ である。最近の液晶表示装置にも薄型化の要求があり、偏光子保護フィルムも、他の物性を満足する限り薄い方が好ましく、具体的には、上記したように、 $55 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。一方、薄すぎる場合は、偏光子の応力を緩和しにくく、また透湿度も大きくなりやすい。また、フィルムの厚みムラも画像の品位に影響を及ぼすので、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下である。

【0037】（フィルム用樹脂組成物）本発明の製造方法に用いられるフィルム用樹脂組成物は、非晶性の熱可塑性樹脂を含む。好ましくは、非晶性の熱可塑性樹脂を主成分とする。具体的には、非晶性の熱可塑性樹脂の量が、好ましくは、樹脂組成物中の樹脂総量の70重量%以上であり、より好ましくは、80重量%以上であり、さらに好ましくは、90重量%以上である。特に好ましくは、樹脂組成物中の樹脂総量の100重量%が非晶性の熱可塑性樹脂である。

【0038】非晶性の熱可塑性樹脂としては、ポリメタクリル酸メチルなどのメタクリル系樹脂やポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、セルロース系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリサルフォン系樹脂、ポリエーテルサルフォン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、マレイミド・オレフィン系樹脂やグルタルイミド系樹脂などのイミド系樹脂などが挙げられる。これらの非晶性熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、または複数種を混合して用いてもよい。また、メタクリル系樹脂やスチレン系樹脂などから選択された配向複屈折が負の樹脂と、ポリカーボネート系やポリフェニレンエーテル系樹脂、イミド系樹脂などから選択された配向複屈折が正の樹脂とのブレンド体からなる樹脂組成物も好適な例として挙げられる。

【0039】より好ましいフィルム用樹脂組成物は、

(A) 側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂A、および、(B) 側鎖に少なくとも置換または非置換フェニル基およびニトリル基を有する熱可塑性樹脂B、を含有する。

【0040】（熱可塑性樹脂A）本発明に好ましく用いられる熱可塑性樹脂Aは、側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂である。ここで、熱可塑性樹脂Aの主鎖は、任意の熱可塑性樹脂の主鎖であり得る。例えば、炭素のみからなる主鎖であってもよく、または炭素以外の原子が炭素間に挿入される主鎖であってもよい。あるいは炭素以外の原子からなる主鎖であってもよい。好ましくは、炭素のみからなる主鎖である。例え

ば、炭化水素またはその置換体であり得る。具体的には例えば、主鎖は、付加重合により得られる主鎖であり得る。具体的には例えば、ポリオレフィンまたはポリビニルである。

【0041】また、主鎖は、縮合重合により得られる主鎖であってもよい。例えば、エステル結合、アミド結合などで得られる主鎖であり得る。

【0042】好ましくは、主鎖は、置換ビニルモノマーを重合させて得られるポリビニル骨格である。

【0043】熱可塑性樹脂Aに置換もしくは非置換のイミド基を導入する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、置換もしくは非置換のイミド基を有するモノマーを重合することにより、置換もしくは非置換のイミド基を有する熱可塑性樹脂を得てもよい。また例えば、各種モノマーを重合して主鎖を形成した後、側鎖に置換もしくは非置換のイミド基を導入してもよい。例えば、置換もしくは非置換のイミド基を有する化合物を側鎖にグラフトさせてもよい。

【0044】イミド基が置換基で置換されている場合、当該置換基としては、イミド基の水素を置換し得る従来公知の置換基が使用可能である。具体的には例えば、アルキル基などである。

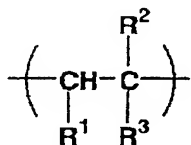
【0045】好ましくは、熱可塑性樹脂Aは、少なくとも1種のオレフィン（アルケン）から誘導される繰返し単位と少なくとも1種の置換あるいは非置換マレイミド構造を有する繰返し単位とを含有する共重合体（二元もしくはそれ以上の多元共重合体）である。

【0046】上記オレフィン・マレイミド共重合体は、公知の方法で合成され得る。例えば、特開平5-59193号公報、特開平5-195801号公報、特開平6-136058号公報および特開平9-328523号公報に記載されているように、二種類の単量体を直接共重合する方法、一方の単量体を重合して得られた重合体に他方の単量体をグラフト共重合する方法、後述する前駆重合体に対して高分子反応によりイミド結合を導入する方法などの各種方法により得ることができる。

【0047】特に好ましくは、熱可塑性樹脂Aは、下記一般式（1）で表される少なくとも1種のオレフィン（アルケン）から誘導される繰返し単位と下記一般式（2）で表される少なくとも1種の置換あるいは非置換マレイミド構造を有する繰返し単位を含有する。

【0048】

【化1】



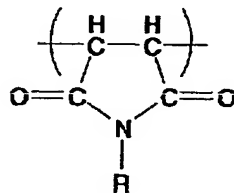
式（1）

【0049】（式中において、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基

を示す。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～4であり、より好ましくは、1～2であり、特に好ましくは1である。）

【0050】

【化2】



式（2）

【0051】（式中において、Rは、水素、炭素数1～18のアルキル基、または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～4であり、より好ましくは、1～2であり、特に好ましくは1である。シクロアルキル基の炭素数は、好ましくは3～9であり、より好ましくは、4～7である。）

ここで、一般式（1）の繰返し単位の含有量は、好ましくは、該熱可塑性樹脂Aの総繰返し単位を基準として、20～70モル%である。より好ましくは、40～60モル%であり、さらに好ましくは、45～55モル%である。

【0052】一般式（2）の繰返し単位の含有量は、該熱可塑性樹脂Aの総繰返し単位を基準として、好ましくは30～80モル%である。より好ましくは、40～60モル%であり、さらに好ましくは、45～55モル%である。一般式（2）の繰返し単位の含有率が少なすぎるか、または多すぎる場合、得られる透明フィルムの耐熱性および機械的強度が低下しやすい。

【0053】熱可塑性樹脂Aは、一般式（1）の繰返し単位と一般式（2）の繰返し単位とを主成分として含むことが特に好ましい。1つの実施態様では、一般式（1）の繰返し単位と一般式（2）の繰返し単位との合計が、熱可塑性樹脂A中の50モル%以上であり、好ましくは、70モル%以上である。より好ましくは、80モル%以上であり、さらに好ましくは、90モル%以上である。好ましい実施態様では、一般式（1）の繰返し単位と一般式（2）の繰返し単位との和は100%である。しかし、必要に応じて、後述する第3の繰返し単位を用いてもよい。

【0054】第3の繰返し単位を用いる場合、第3の繰返し単位は、熱可塑性共重合体Aの総繰返し単位を基準として、好ましくは30モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下であり、さらに好ましくは15モル%以下であり、特に好ましくは10モル%以下である。第3の繰返し単位が多すぎる場合には、上記一般式（1）で表される繰返し単位および一般式（2）で表される繰返し単位の性能が十分に得られにくい。

【0055】また、第3の繰返し単位を用いる場合、第3の繰返し単位は、熱可塑性共重合体Aの総繰返し

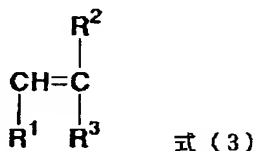
し単位を基準として、好ましくは1モル%以上であり、より好ましくは2モル%以上であり、さらに好ましくは3モル%以上であり、特に好ましくは5モル%以上である。第3の繰り返し単位が少なすぎる場合には、組成物全体として、第3の繰り返し単位による性能が十分に得られにくい。

【0056】なお、第3の繰り返し単位を用いる場合においても、一般式(1)の繰り返し単位と一般式(2)の繰り返し単位との比率は、第3の繰り返し単位が存在しない場合と同様の比率とすることが好ましい。

【0057】一般式(1)の繰り返し単位(すなわち、オレフィン単位)を提供するオレフィンは、下記一般式(3)で表される。

【0058】

【化3】



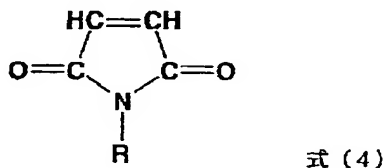
【0059】(式中において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(1)と同じである。)

好ましいオレフィン系単量体の例は、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、2-メチル-1-オクテン、1-イソオクテン、2-メチル-1-オクテン、2-エチル-1-ペンテン、2-エチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、および2-メチル-2-ヘキセン等である。イソブテンが最も好ましい。これらのオレフィンは、単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組合せて用いてもよい。

【0060】上記一般式(2)の繰り返し単位(マレイミド単位)は、対応するマレイミド化合物から誘導することができる。そのようなマレイミド化合物は、下記一般式(4)で表される。

【0061】

【化4】



【0062】(式中において、 R は、一般式(2)と同様である。)

このようなマレイミド化合物の好ましい例を挙げると、マレイミド、並びに、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-i-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-s-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N

-n-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-n-ヘプチルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ステアリルマレイミド、N-シクロプロピルマレイミド、N-シクロブチルマレイミド、N-シクロペンチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-シクロヘプチルマレイミド、およびN-シクロオクチルマレイミド等のN-置換マレイミドである。N-メチルマレイミドが最も好ましい。

- 10 【0063】これらのマレイミド化合物は、単独で用いてもよく、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。マレイミド化合物としては、N-置換マレイミドが好ましい。すなわち、一般式(4)において、 R が水素以外の基である化合物が特に好ましい。例えば、N-メチルマレイミドなどである。N-置換マレイミドにおいて、好ましいN置換基の例は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、ラウリル、ステアリル、シクロプロピル、シクロブチル、およびシクロヘキシル等である。
- 20

【0064】本発明に用いる熱可塑性共重合体Aは、上記オレフィン単位およびマレイミド単位以外に、第3の繰り返し単位として、他の共重合性単量体を1種以上含有することができる。例えば、ビニル系単量体を含有することができる。そのような共重合性単量体には、アクリル酸メチルやアクリル酸ブチルのようなアクリル酸系単量体、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルのようなメタクリル酸系単量体、酢酸ビニル等のビニルエステル単量体、メチルビニルエーテルのようなビニルエーテル単量体等のビニル単量体、並びに無水マレイン酸のような不飽和二重結合を有する酸無水物、スチレンや α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン等の置換または非置換スチレン系単量体等が含まれる。これらの第3の繰り返し単位は、1種類の単量体であってもよく、2種以上の単量体を組み合わせ第3の繰り返し単位としてもよい。透明フィルムの光学的特性を著しく損なわない程度に第3の繰り返し単位を含有させることにより、熱可塑性共重合体Aの耐熱性を向上させたり、機械的強度を増大させたりすることができる。

40

【0065】熱可塑性樹脂Aは、例えば、上記オレフィンとマレイミド化合物とを既知の重合方法で重合させることにより製造することができる。この重合には、グラフト重合も含まれる。あるいは、熱可塑性樹脂Aは、上記オレフィンとマレイン酸もしくは無水マレイン酸とを常法に従って重合させて前駆重合体を製造し、これにアミン化合物を反応させて前駆重合体の無水マレイン酸部位をイミド化させることによっても製造することができる。前駆重合体は、必要により上記第3の繰り返し単位を含んでもよい。あるいは前駆重合体は、非置換または

置換マレイミドを含んでもよい。その場合に使用するアミン化合物としては、上記一般式(2)のマレイミド単位におけるイミド部位に対応するアミンが含まれる。より具体的には、式 $R-NH_2$ (ただし、Rは、一般式(2)に同じ。)で表されるアミン化合物が用いられ得る。例えばメチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、i-プロピルアミン、n-ブチルアミン、s-ブチルアミン、t-ブチルアミン、およびシクロヘキシルアミン等のアルキルアミンやアンモニアの他、ジメチル尿素、ジエチル尿素等を好ましく用いることができる。この場合にも、上記一般式(1)の繰り返し単位および一般式(2)の繰り返し単位を有する熱可塑性樹脂が得られる。

【0066】本発明に用いる熱可塑性共重合体Aは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、または交互共重合体のいずれであってもよい。交互共重合体であることが好ましい。熱可塑性共重合体Aは、より好ましくは、マレイミド単位として、一般式(2)におけるRがメチル基、エチル基、イソプロピル基およびシクロヘキシル基から選ばれたアルキル基である少なくとも1種のマレイミド単位を含有し、オレフィン単位として、一般式(1)における R^1 が水素であり、 R^2 および R^3 がそれぞれメチル基である少なくとも1種のオレフィン単位を含有する熱可塑性共重合体である。これらの製造方法は、例えば、特開平5-59193号公報、特開平5-195801号公報、特開平6-136058号公報および特開平9-328523号公報にも記載されている。

【0067】ここで、本明細書中でモノマーについて「単位」という場合には、当該モノマーが重合した後に残る残基のことをいう。具体的には、「マレイミド単位」とは、用いられた1つのマレイミド分子が重合した後に残る残基をいう。同様に「オレフィン単位」とは、用いられた1つのオレフィンモノマーが重合した後に残る残基をいう。

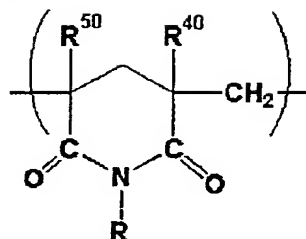
【0068】さらに好ましくは、熱可塑性共重合体Aは、マレイミド単位としてN-メチルマレイミド単位を含有し、オレフィン単位としてイソブチレン単位を含有する。熱可塑性共重合体Aは、N-置換マレイミドとイソブテンとの交互共重合体であることが特に好ましい。

【0069】また、別の好ましい、側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂Aとして、グルタルイミド系熱可塑性樹脂を用いることができる。グルタルイミド系樹脂は、特開平2-153904号公報等に記載されているように、グルタルイミド構造単位とアクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチル構造単位とを有する。

【0070】下記一般式(5)で表される繰り返し単位を有するグルタルイミド系樹脂が、好ましく使用され得る。

【0071】

【化5】



式(5)

10 【0072】(式中において、 R^{40} は水素またはメチルであり、 R^{50} は水素または炭素数1~8のアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基を示す。Rは前記式(2)と同様である。)

前記一般式(5)の反復構造単位は、グルタルイミド系熱可塑性樹脂の分子鎖中でブロック状に配列していてもよく、また、ランダムや交互に配列されていてもよい。

【0073】該グルタルイミド系樹脂中には必要に応じ第三成分が共重合されていてもかまわない。好ましい第三成分の例としては、ブチルアクリレートなどのアクリル系単量体、スチレンや置換スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体、アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のニトリル系単量体、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体を用いることができる。また、これらは該グルタルイミド系樹脂と直接共重合しても良く、また、グラフト共重合してもかまわない。

【0074】グルタルイミド系熱可塑性樹脂中におけるグルタルイミド構造単位の含有量は5~80%、好ましくは10~75%であり、グルタルイミド構造単位の含有量が少ないと樹脂のTgが低下し、本発明の透明フィルムの耐熱性が劣る。含有量が多すぎると、透明フィルムが破断しやすくなり、また樹脂の製法上、アミド構造等がポリマー鎖中に残存するようになり、成形中に着色するなど好ましくない。これらのグルタルイミド系樹脂の例は、例えば、米国特許4246374号などに開示されている。

【0075】熱可塑性樹脂Aは、 1×10^3 以上の重量平均分子量を有することが好ましい。より好ましくは、 1×10^4 以上である。重量平均分子量が 1×10^3 より小さい場合は、本発明の透明フィルムの機械強度が低下する。

【0076】熱可塑性樹脂Aは、 5×10^6 以下の重量平均分子量を有することが好ましい。より好ましくは、 5×10^5 以下である。重量平均分子量が 5×10^6 より大きい場合は、本発明の透明フィルムの成形性が低下する。

【0077】熱可塑性樹脂Aのガラス転移温度は、80℃以上であることが耐熱性の点で好ましい。より好ましくは100℃以上であり、更に好ましくは130℃以上である。

【0078】上述した熱可塑性樹脂Aを用いて得られる透明フィルムは、可撓性が比較的乏しく裂けやすいという性質を有する。中でも、イソブチレン・置換マレイミド系共重合体からなる透明フィルムは、特に可撓性が乏しく裂けやすい。しかし、熱可塑性樹脂Aに熱可塑性樹脂B（例えば、アクリロニトリル・スチレン系共重合体）をブレンドすることにより、透明フィルムの機械的特性を向上させることができる。

【0079】（熱可塑性樹脂B）本発明に好ましく用いられる熱可塑性樹脂Bは、置換または非置換フェニル基とニトリル基とを側鎖に有する熱可塑性樹脂である。ここで、熱可塑性樹脂Bの主鎖は、任意の熱可塑性樹脂の主鎖であり得る。例えば、炭素のみからなる主鎖であってもよく、または炭素以外の原子が炭素間に挿入される主鎖であってもよい。あるいは炭素以外の原子からなる主鎖であってもよい。好ましくは、炭素のみからなる主鎖である。例えば、炭化水素またはその置換体であり得る。具体的には例えば、主鎖は、付加重合により得られる主鎖であり得る。具体的には例えば、ポリオレフィンまたはポリビニルである。

【0080】また、主鎖は、縮合重合により得られる主鎖であってもよい。例えば、エステル結合、アミド結合などで得られる主鎖であり得る。

【0081】好ましくは、主鎖は、置換ビニルモノマーを重合させて得られるポリビニル骨格である。

【0082】熱可塑性樹脂Bに置換または非置換フェニル基を導入する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、置換または非置換フェニル基を有するモノマーを重合することにより、置換または非置換フェニル基を有する熱可塑性樹脂を得てもよい。また例えば、各種モノマーを重合して主鎖を形成した後、側鎖に置換または非置換フェニル基を導入してもよい。例えば、置換もしくは非置換のフェニル基を有する化合物を側鎖にグラフトさせてもよい。

【0083】フェニル基が置換基で置換されている場合、当該置換基としては、フェニル基の水素を置換し得る従来公知の置換基および置換位置が使用可能である。具体的には置換基は、例えば、アルキル基などである。

【0084】熱可塑性樹脂Bにニトリル基を導入する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、ニトリル基を有するモノマーを重合することにより、ニトリル基を有する熱可塑性樹脂を得てもよい。また例えば、各種モノマーを重合して主鎖を形成した後、側鎖にニトリル基を導入してもよい。例えば、ニトリル基を有する化合物を側鎖にグラフトさせてもよい。

【0085】本発明に用いられる熱可塑性樹脂Bは、好ましくは、不飽和ニトリル化合物から誘導される繰り返し単位（ニトリル単位）とスチレン系化合物から誘導される繰り返し単位（スチレン系単位）とを含む共重合体（二元もしくは三元以上の多元共重合体）である。従っ

て、アクリロニトリル・スチレン系の共重合体を好ましく用いることができる。

【0086】不飽和ニトリル化合物としては、シアノ基および反応性二重結合を有する任意の化合物が使用可能である。

【0087】上記の好ましい熱可塑性共重合体Bを構成する不飽和ニトリル化合物の好ましい例を挙げると、例えば、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルのような α -置換不飽和ニトリル、ならびにフマロニトリルのような α 、 β -二置換オレフィン性不飽和結合を有するニトリル化合物である。より好ましくは、不飽和ニトリル化合物は、アクリロニトリルである。

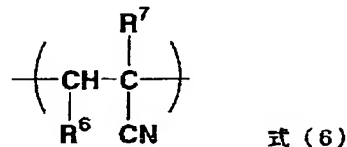
【0088】スチレン系化合物としては、フェニル基および反応性二重結合を有する任意の化合物が使用可能である。

【0089】上記の好ましい熱可塑性共重合体Bを構成するスチレン系化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレンまたはクロロスチレン等の非置換または置換スチレン系化合物、および、 α -メチルスチレン等の α -置換スチレン系化合物を用いることができる。より好ましい実施態様では、スチレン系化合物は、スチレンである。

【0090】特に好ましい実施態様では、熱可塑性樹脂Bは、下記一般式(6)で示される不飽和ニトリル単位と下記一般式(7)で示されるスチレン系単位を含む。

【0091】

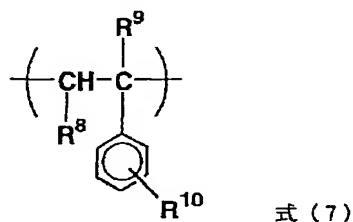
【化6】



【0092】（式中において、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示す。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～4であり、より好ましくは、1～2である。）

【0093】

【化7】



【0094】（式中において、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^{10} は、水素、炭素数1～8のアルキル基、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基またはニトロ基を示す。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～4であり、より好ま

しくは、1～3である。さらに好ましくは、1～2である。アルコキシ基の炭素数は、好ましくは、1～20であり、より好ましくは、1～8であり、さらに好ましくは、1～4である。)

【0095】熱可塑性樹脂B中の総繰返し単位を基準として、一般式(6)の繰返し単位は、好ましくは、10～70重量%であり、より好ましくは20～60重量%であり、さらに好ましくは20～50重量%である。特に好ましくは20～40重量%である。最も好ましくは、20～30重量%である。

【0096】熱可塑性樹脂B中の総繰返し単位を基準として、一般式(7)の繰返し単位は、好ましくは、30～70重量%であり、より好ましくは40～80重量%であり、さらに好ましくは50～80重量%である。特に好ましくは60～80重量%である。最も好ましくは、70～80重量%である。

【0097】スチレン系繰返し単位またはニトリル系繰返し単位が多すぎる場合には、熱可塑性樹脂Aとの相溶性が乏しくなり、得られる透明フィルムの透明性が低下しやすく、かつヘーズが大きくなりやすい。

【0098】熱可塑性共重合体Bは、不飽和ニトリル単位とスチレン系単位とを主成分として含むことが特に好ましい。不飽和ニトリル単位とスチレン系単位との合計が、熱可塑性共重合体Bの70重量%以上であることが好ましい。より好ましくは80重量%以上であり、さらに好ましくは90重量%であり、特に好ましくは95重量%以上である。勿論、100重量%としてもよい。

【0099】熱可塑性共重合体Bは、不飽和ニトリル単位とスチレン系単位とを主成分として含むことが特に好ましい。1つの好ましい実施態様では、一般式(6)の繰返し単位と一般式(7)の繰返し単位との和は100%である。不飽和ニトリル単位とスチレン系単位との合計が、熱可塑性共重合体Bの70重量%以上であることが好ましい。より好ましくは80重量%以上であり、さらに好ましくは90重量%であり、特に好ましくは95重量%以上である。しかし、必要に応じて、後述する第3の繰返し単位を用いてもよい。

【0100】熱可塑性共重合体Bは、上記ニトリル単位とスチレン系単位以外に、第3の繰返し単位として、必要に応じて、他の共重合性単量体を含有していてもかまわない。そのような第3の繰返し単位には、好ましくは、ブチルアクリレート等のアクリル系単量体、エチレンおよびプロピレン等のオレフィン系単量体が挙げられる。これらの単量体を1種または2種以上を共重合させることにより、得られた透明フィルムの可撓性を向上させることができる。また、第3の繰返し単位としては、N-置換マレイミドを用いることもできる。N-置換マレイミド、特にフェニルマレイミドを共重合成分として用いることにより、樹脂の耐熱性を向上させることができる。

【0101】第3の繰返し単位を用いる場合、第3の繰返し単位は、熱可塑性共重合体Bの重量を基準として、好ましくは30重量%以下であり、より好ましくは20重量%以下であり、さらに好ましくは15重量%以下であり、特に好ましくは10重量%以下である。第3の繰返し単位が多すぎる場合には、上記一般式(6)で表される繰返し単位と一般式(7)で表される繰返し単位との性能が十分に得られにくい。

【0102】また、第3の繰返し単位を用いる場合、第3の繰返し単位は、熱可塑性共重合体Bの重量を基準として、好ましくは1重量%以上であり、より好ましくは2重量%以上であり、さらに好ましくは3重量%以上であり、特に好ましくは5重量%以上である。第3の繰返し単位が少なすぎる場合には、組成物全体として、第3の繰返し単位による性能が十分に得られにくい。

【0103】なお、第3の繰返し単位を用いる場合においても、一般式(6)の繰返し単位と一般式(7)の繰返し単位との比率は、第3の繰返し単位が存在しない場合と同様の比率とすることが好ましい。

【0104】熱可塑性樹脂Bは、上述した単量体を直接共重合させることにより得られ得る。スチレン系化合物の重合体および不飽和ニトリル化合物の重合体の一方に、他方をグラフト共重合させてもよい。また、ゴム弾性を有するアクリル系重合体にスチレン系化合物および不飽和ニトリル系化合物をグラフト重合させることにより好ましい樹脂を得ることができる。

【0105】特に好ましい熱可塑性樹脂は、不飽和ニトリル化合物としてアクリロニトリルを含有し、スチレン系化合物としてスチレンを含有する共重合体である。これらの共重合体はAS樹脂またはAAS樹脂などとして知られている。

【0106】本発明に用いられる熱可塑性共重合体(B)において、熱可塑性樹脂中の不飽和ニトリル系繰返し単位の含有量としては20～60重量%が好ましく、スチレン系繰返し単位の含有量は、40～80重量%が好ましい。不飽和ニトリル単位とスチレン系単位の比率は、好ましくは、前者が20～50重量%であり、後者が50～80重量%であり、より好ましくは、前者が20～40重量%であり、後者が60～80重量%である。特に、前者が20～30重量%で、後者が70～80重量%の場合は更に好ましい結果を与える。スチレン系化合物やニトリル系化合物の成分が多すぎるかまたは少なすぎる場合には、フィルム中の分子の配向による位相差が大きくなりやすく、また熱可塑性樹脂(A)との相溶性が乏しくなり、光学材料等に用いる場合、透明性に優れたフィルムを得る事が難しくなる。

【0107】熱可塑性樹脂Bは、 1×10^3 以上の重量平均分子量を有することが好ましい。より好ましくは、 1×10^4 以上である。重量平均分子量が 1×10^3 より

小さい場合は、本発明の透明フィルムの機械強度が低下する。

【0108】熱可塑性樹脂Bは、 5×10^6 以下の重量平均分子量を有することが好ましい。より好ましくは、 5×10^5 以下である。重量平均分子量が 5×10^6 より大きい場合は、本発明の透明フィルムの成形性が低下する。

【0109】（熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの混合比）本発明の組成物に用いる熱可塑性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）との比率は、熱可塑性樹脂（A）50～80重量%に対して、熱可塑性樹脂（B）20～50重量%の割合で配合する事が好ましい。熱可塑性樹脂（A）55～75重量%に対して、熱可塑性樹脂（B）25～45重量%の割合で配合する事がより好ましい。熱可塑性樹脂（A）55～70重量%に対して、熱可塑性樹脂（B）30～45重量%の割合で配合する事がさらに好ましい。熱可塑性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）は前者50～80重量部に対して、後者20～50重量%の割合で配合する事が好ましく、前者55～80重量%に対して、後者35～45重量%の割合が特に好ましい。熱可塑性樹脂（A）または（B）が多すぎるかまたは少なすぎる場合には、フィルムの法線方向より測定したフィルム面内のレターデーションが、65℃において大きくなりやすい。例えば、10nmよりも大きくなりやすい。

【0110】（他の配合材料）本発明のフィルムは、必要に応じて、可塑剤、熱安定剤、加工性改良剤、紫外線吸収剤、またはフィラー等の公知の添加剤、あるいは上記熱可塑性樹脂以外の樹脂を含有してもよい。例えば、上記熱可塑性樹脂AおよびBに加えて、熱可塑性樹脂AおよびB以外の樹脂を加えてもよい。なお、本明細書中では、このような、熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂B以外の樹脂を、「第3の樹脂」ともいう。

【0111】好ましい実施態様においては、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの和は100重量%である。しかし、必要に応じて、上記第3の樹脂を用いてもよい。

【0112】未延伸のフィルムの機械的特性を向上させるために可塑剤や可撓性を有する高分子などをフィルムを調製するための樹脂組成物に添加してもよい。しかしこれらの材料を用いると、ガラス転移温度が低下して耐熱性が損なわれる虞があり、あるいは透明性が損なわれる等の虞がある。このため、これらの可塑剤または可撓性高分子を用いる場合、その添加量は、フィルムの性能を妨げない量とするべきである。好ましくは、樹脂組成物中の10重量%以下である。より好ましくは、5重量%以下であり、さらに好ましくは3重量%以下である。

【0113】熱可塑性樹脂Aのイミド含有率が高い場合、具体的には、例えば、熱可塑性樹脂Aのマレイミド単位の含有率が40モル%以上であるような場合には、得られるフィルムは硬く脆くなる傾向にあるため、少量

の可塑剤を加えれば、フィルムの応力白化や裂けを防止することができるので有効である。このような可塑剤としては、従来公知の可塑剤が使用可能である。例えば、アジピン酸ジ-n-デシル等の脂肪族二塩基酸系可塑剤やリン酸トリブチル等のリン酸エステル系可塑剤等が例示され得る。

【0114】（第3の樹脂）上記第3の樹脂とは、上記熱可塑性樹脂AおよびB以外の樹脂をいう。第3の樹脂は熱可塑性樹脂であってもよく、熱硬化性樹脂であってもよい。好ましくは熱可塑性樹脂である。具体的には例えば、上述した非晶性熱可塑性樹脂が使用可能である。例えば、ポリメタクリル酸メチル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、セルロース系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリサルフォン系樹脂、ポリエーテルサルフォン系樹脂、マレイミド・オレフィン系樹脂、またはグルタリイミド系樹脂など、あるいはこれらのうちの複数種類を混合して得られる樹脂混合物が挙げられる。

【0115】第3の樹脂は単独の樹脂であってもよく、または複数種類の樹脂のブレンドであってもよい。第3の樹脂を用いる場合の使用量は、樹脂組成物中に使用される樹脂の合計、すなわち、熱可塑性樹脂AおよびBならびに第3の樹脂の合計量のうちの30重量%以下であることが好ましく、より好ましくは20重量%以下であり、さらに好ましくは10重量%以下である。また、使用される樹脂の合計量のうちの1重量%以上であることが好ましく、より好ましくは2重量%以上であり、さらに好ましくは3重量%以上である。

【0116】第3の樹脂が多すぎる場合には、熱可塑性樹脂AおよびBの性能が十分に発揮されにくい。また、熱可塑性樹脂AおよびBとの相溶性が低い樹脂を多く用いると、得られるフィルムの光学的性能が低下しやすい。第3の樹脂が少なすぎる場合には、第3の樹脂の添加効果が得られにくい。

【0117】なお、第3の樹脂を用いる場合であっても、熱可塑性樹脂Aと、熱可塑性樹脂Bとの配合比は、第3の樹脂を用いない場合と同様に、前述した比率であることが好ましい。

【0118】（フィラー）必要に応じて、本発明のフィルムには、フィルムの滑り性を改善する目的で、または他の目的でフィラーを含有させても良い。フィラーとしては、フィルムに用いられる従来公知の任意のフィラーが使用可能である。フィラーは、無機の微粒子であってもよく、または有機の微粒子であってもよい。無機微粒子の例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、および酸化ジルコニウムなどの金属酸化物微粒子、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、およびケイ酸マグネシウムなどのケイ酸塩微粒子、ならびに炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、およびリン酸カルシウムなどが挙

げられる。有機微粒子の例としては、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、および架橋スチレン系樹脂などの樹脂微粒子を挙げることができる。

【0119】フィラーは、フィルムの光学特性を著しく損なわない範囲で添加される。好ましくは、樹脂組成物中に10重量%以下である。

【0120】（紫外線吸収剤）本発明のフィルムには、必要に応じて紫外線吸収剤を含有させることができる。フィルムに紫外線吸収剤を含有させれば、フィルムの耐候性が向上する。さらに、そのフィルムを用いる液晶表示装置の耐久性も改善することができるので、実用上好ましい。従来公知の任意の紫外線吸収剤が、本発明のフィルムに使用可能である。紫外線吸収剤の具体例としては、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-p-クレゾール、および2-ベンゾトリアゾール-2-イル-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-（4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル）-5-〔（ヘキシル）オキシ〕-フェノールなどのトリアジン系紫外線吸収剤、ならびにオクタベンゾン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0121】また、本発明のフィルムには、必要に応じて、紫外線吸収剤以外の光安定剤を添加することができる。具体的には、例えば、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系光安定剤、またはビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤を使用することができる。

【0122】（フィルム用樹脂組成物の調製方法）本発明に用いる樹脂組成物を得る方法としては、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとを混合してフィルム成形機に投入し得る状態とすることができる限り、公知の任意の方法が採用され得る。

【0123】本発明に用いられる樹脂組成物は、必要に応じて、可塑剤、熱安定剤、加工性改良剤、紫外線吸収剤、またはフィラー等の公知の添加剤、あるいは上記熱可塑性樹脂AおよびB以外の樹脂を含有してもよい。例えば、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとを単に混合することにより樹脂組成物を得る方法、および熱可塑性樹脂AおよびBを熱溶解混練して樹脂組成物を得る方法などが挙げられる。

【0124】（フィルムの成形方法）本発明のフィルムを成形する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、溶液流延法および熔融成形法などが挙げられる。熔融成形法の例としては、熔融押出法、インフレーション法などが挙げられる。その何れをも採用する事ができるが、溶剤を使用しない熔融成形法が、地球環境上や作業環境上、あるいは製造コストの観点から好ましい。

【0125】本明細書においては、上記熔融押出法で成形されたフィルムを、溶液流延法等の他の方法で成形されたフィルムと区別する必要がある場合には、熔融押出フィルムと表現する。

【0126】好ましい実施形態においては、フィルム化の前に、用いる熱可塑性樹脂を予備乾燥しておく。予備乾燥は、例えば、原料をペレット等の形態にして、熱風乾燥機等で行われる。予備乾燥は、押し出される樹脂の発砲を防ぐ事ができるので非常に有用である。次に、上記熱可塑性樹脂は押出機に供給される。押出機内で加熱溶解された熱可塑性樹脂は、ギヤポンプやフィルターを通して、Tダイに供給される。ギヤポンプの使用は、樹脂の押出量の均一性を向上させ、厚みムラを低減させる効果が高く、非常に有用である。また、フィルターの使用は、樹脂中の異物を除去し、欠陥の無い外観に優れたフィルムを得るのに有用である。さらに好ましい実施形態においては、Tダイから押し出されるシート状の熔融樹脂を2つの冷却ドラムで挟み込んで冷却し、光学用フィルムが成膜される。2つの冷却ドラムの内、一方が、表面が平滑な剛体性の金属ドラムであり、もう一方が、表面が平滑な弾性変形可能な金属製弾性外筒を備えたフレキシブルドラムであるのが特に好ましい。剛体性のドラムとフレキシブルなドラムとで、Tダイから押し出されるシート状の熔融樹脂を挟み込んで冷却して成膜する事により、表面の微小な凹凸やダイライン等が矯正されて、表面の平滑な、厚みむらが小さいフィルム（例えば、5μm以下）を得る事ができるので特に有用である。

【0127】なお、冷却ドラムは、「タッチロール」あるいは「冷却ロール」と呼ばれる事があるが、本明細書中における用語「冷却ドラム」とは、これらのロールを包含する。Tダイから押し出されるシート状の熔融樹脂を剛体性のドラムとフレキシブルなドラムとで挟み込みながら冷却し、フィルムを成形する場合、一方のドラムが弾性変形可能であったとしても、何れのドラム表面も金属である為に、薄いフィルムを成形する場合、ドラムの面同士が接触してドラム外面に傷がつき易い、あるいは、ドラムそのものが破損し易い。従って、成形するフィルムの厚みは10μm以上である事が好ましく、50μm以上である事がより好ましく、さらに好ましくは80μm以上であり、特に好ましくは100μm以上である。

【0128】また、Tダイから押し出されるシート状の熔融樹脂を剛体性のドラムとフレキシブルなドラムとで挟み込みながら冷却してフィルムを成形する場合、フィルムが厚いと、フィルムの冷却が不均一になり易く、光学的特性が不均一になり易い。従って、フィルムの厚みは200μm以下である事が好ましく、さらに好ましくは、170μm以下である。なお、これより薄いフィルムを製造する場合には、このような挟み込み成形で比較

的厚みの厚い原料フィルムを得た後、一軸延伸あるいは二軸延伸して所定の厚みのフィルムを製造する事が好ましい。好ましい実施態様の1例を挙げれば、このような挟み込み成形で厚み150 μ mの原料フィルムを製造した後、縦横二軸延伸により、厚み40 μ mの光学用フィルムを製造する事ができる。

【0129】(延伸方法)本発明に係るフィルムは、非晶性の熱可塑性樹脂を未延伸状態の原料フィルムに成形し、さらに必要に応じて一軸延伸あるいは二軸延伸を行う事により得られる。

【0130】本明細書中では、説明の便宜上、上記樹脂組成物をフィルム状に成形した後、延伸を施す前のフィルムを「原料フィルム」または未延伸フィルムと呼ぶ。

【0131】本発明のフィルムは、原料フィルムの状態で、即ち、未延伸フィルムの状態で最終製品とする事ができる。また、一軸延伸フィルムの状態で最終製品とする事ができる。さらに、延伸工程を組み合わせて行って二軸延伸フィルムとしても良い。

【0132】延伸を行う事により、機械的特性が向上する。従来のフィルムでは、延伸処理を行った場合に位相差の発生を避ける事が困難であった。しかし、本発明の特に好ましい樹脂組成物を用いて成形されたフィルムは、延伸処理を施しても位相差が実質的に発生しないという利点を有する。フィルムの延伸は、原料フィルムを成形した後、直ぐに連続的に行っても良い。

【0133】ここで、上記「原料フィルム」の状態が瞬間的にしか存在しない場合があり得る。瞬間的にしか存在しない場合には、その瞬間的な、フィルムが形成された後延伸されるまでの状態を原料フィルムという。また、原料フィルムとは、その後延伸されるのに充分な程度にフィルム状になっていれば良く、完全なフィルムの状態である必要はなく、勿論、完成したフィルムとしての性能を有さなくても良い。また、必要に応じて、原料フィルムを成形した後、一旦フィルムを保管もしくは移動し、その後フィルムの延伸を行っても良い。

【0134】原料フィルムを延伸する方法としては、従来公知の任意の延伸方法が採用され得る。具体的には、例えば、テンターを用いた横延伸、ロールを用いた縦延伸、およびこれらを逐次組み合わせた逐次二軸延伸等がある。また、縦と横を同時に延伸する同時二軸延伸方法も採用可能である。ロール縦延伸を行った後、テンターによる横延伸を行う方法を採用しても良い。

【0135】本発明においては、フィルムを延伸するにあたって、フィルムを一旦、延伸温度より0.5~5℃高い温度まで予熱し、しかる後、延伸温度まで冷却して延伸する事が好ましい。さらに好ましくは、延伸温度より1~3℃高い温度まで一旦予熱した後、延伸温度まで冷却して延伸する事が好ましい。予熱温度が高すぎるとフィルムがロールに貼り付いたり、あるいは自重で弛む等の弊害が発生しやすい。また、予熱温度が延伸温度と

あまり変わらないと延伸前のフィルムの厚み精度を維持しにくくなり、あるいは厚みムラが大きくなりやすく、厚み精度が低下しやすい。結晶性の熱可塑性樹脂の場合には、延伸に際してネッキング現象を利用する事ができるので、その場合には、延伸によって厚み精度が改善される。一方、本発明の非晶性熱可塑性樹脂の場合には、延伸に際してネッキング現象が利用が困難であるので、厚み精度を維持あるいは改善する為にはこのような温度管理が特に重要である。

10 【0136】フィルムの延伸温度および延伸倍率は、得られたフィルムの機械的強度および表面性、厚み精度を指標として適宜調整する事ができる。延伸温度の範囲は、DSC法によって求めたフィルムのガラス転移温度をT_gとしたときに、好ましくは、T_g-30℃~T_g+30℃の範囲である。より好ましくは、T_g-20℃~T_g+20℃の範囲である。さらに好ましくは、T_g以上T_g+20℃以下の範囲である。延伸温度が高すぎる場合、得られたフィルムの厚みムラが大きくなり易い上に、伸び率や引裂伝播強度、耐揉疲労等の力学的性質の改善も不十分になり易い。また、フィルムがロールに粘着するトラブルが起こり易い。逆に、延伸温度が低すぎる場合、延伸フィルムのヘーズが大きくなり易く、また、極端な場合には、フィルムが裂ける、割れる等の工程上の問題を引き起こし易い。

【0137】好ましい延伸倍率は、延伸温度にも依存するが、1.1倍から3倍の範囲で選択される。より好ましくは、1.3倍~2.5倍である。さらに好ましくは、1.5倍~2.3倍である。該熱可塑性樹脂(A)と熱可塑性樹脂(B)と安定剤(C)とを前述した好ましい混合範囲に調整し、適切な延伸条件を選択する事により、実質的に複屈折を生じさせる事なく、また、ヘーズの増大を実質的に伴わない、厚みムラの小さなフィルムを容易に得る事ができる。好ましくは、1.3倍以上、より好ましくは1.5倍以上延伸する事により、フィルムの伸び率、引裂伝播強度および耐揉疲労等の力学的性質が大幅に改善され、さらに、厚みムラが5 μ m以下であり、複屈折が実質的にゼロ、ヘーズが1%以下のフィルムを得る事ができる。

【0138】本発明のフィルムの厚みは、好ましくは10 μ mから200 μ mであり、より好ましくは20 μ mから150 μ mであり、さらに好ましくは30 μ mから100 μ mである。厚すぎるフィルムを成形する場合、例えば、未延伸フィルムとして200 μ mを越すフィルムを成形する場合には、フィルムの冷却が不均一になりやすく、光学的均質性等が低下しやすい。薄すぎるフィルムを成形する場合には、延伸倍率が過大になりやすく、ヘイズが悪化しやすい。

【0139】本発明のフィルムのガラス転移温度は80℃以上が好ましく、100℃以上がより好ましい。さらに好ましくは、130℃以上である。ガラス転移温度の

上限は特にないが、250℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましい。過度の高ガラス転移温度を有するフィルムの延伸処理は困難になりやすく、あるいは延伸処理設備の高価格化の恐れがある。

【0140】（作用）本発明は、例えば、上記した樹脂組成物において、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの配合比を適切に選択することなどにより、溶剤キャスト法、さらに溶融押出法等のいずれの製造方法であっても、また未延伸フィルム、さらには延伸フィルムであっても、フィルムの正面から測定した面内リターデーションの温度に対する傾きの絶対値が0.15nm/℃以下を満たす透明フィルムを得ることができる。このようなフィルムは、室温～高温にわたって良好な光学特性を示す。

【0141】（表面処理）本発明の透明フィルムには必要に応じて表面処理を施すことも可能である。表面処理の方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、コロナ放電処理もしくは火花処理などの電気的処理、低圧または常圧下でのプラズマ処理、オゾンが存在下または非存在下での紫外線照射処理、クロム酸等による酸処理、火焰処理、およびシラン系プライマー処理もしくはチタン系プライマー処理などのプライマー処理などが挙げられる。

【0142】本発明の透明フィルムには必要に応じてハードコートなどのコーティング処理を施すことも可能である。

【0143】（用途）本発明の透明フィルムは、そのまま各種用途の最終製品としてもよい。あるいは各種加工をさらに行って、各種用途に用いてもよい。具体的には例えば、光学的等方フィルム、リターデーションフィルム、または偏光子保護フィルム用として、液晶表示装置周辺等の光学的用途に好適に用いることができる。偏光子保護フィルムとして用いる場合は偏光子と貼り合わせて、湿熱耐久性に優れる偏光板とすることができる。偏光子保護フィルムは、偏光子の片面または両面に積層される。一般的には、偏光子の両側に偏光子保護フィルムが積層される。

【0144】

【実施例】以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0145】フィルムの各物性値は以下のようにして測定した。

【0146】（1）平均厚み：フィルムから10mm×150mmのサイズでMD、TD方向それぞれ5枚の試験片を切り出した。温度23℃±2℃、湿度50%±5%において、各試験片の5ヶ所をミットヨ製アジマティックインジケータを用いて測定し、その平均値をフィルムの平均厚みとした。

【0147】（2）光線透過率およびヘイズ：フィルムから50mm×50mmのサイズで試験片を切り出し、

日本電色工業製濁度計300Aを用いて、温度23℃±2℃、湿度50%±5%において測定した。

【0148】（3）リターデーション：フィルムの幅方向の中央部から、3.5cm×3.5cmの試験片を切り出した。測定は、王子計測機器製KOBRA-31PRを用い、これに温度調整可能なガラス製のステージを載せ、面内のリターデーションを測定した。測定温度は、25℃から85℃まで10℃間隔とし、それぞれの温度に安定した後にリターデーションの設定を開始した。波長は589nmとし、入射角0°で測定した。

【0149】（4）リターデーションの温度に対する傾きの絶対値：（3）で得られた測定結果を下記数式1に従って計算し、リターデーションの幅方向の傾きを求めた。

【0150】(x_i、y_i) (i=1、2、…、8)において、

【0151】

【数2】

$$\text{傾き} = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum (x^2)) - (\sum x)^2} \quad (\text{数式1})$$

【0152】ここで、x_iは25℃からの85℃までの10℃間隔の温度を、y_iはi番目の温度におけるリターデーションを示す。

【0153】（5）寸法変化率：フィルムから長手方向120mm×幅方向30mmのサイズで試験片を3本切り出し、評点間距離がおおよそ100mmになるようにパンチ（Mハードパンチ（第一工具製））を用いて、直径約1mmの穴を用いて開けたのち、温度23℃±2℃、湿度50%±5%において、24時間保管した。その後、温度23℃±2℃、湿度50%±5%において、評点間距離を三次元測長器（（株）三豊製作所AE112）を用いて正確に測定した（この距離をL₀とする）。各フィルムが重ならないようにして、90℃に設定した乾燥機（アドバンテック製FC-612）にて、60時間保存した。フィルムを取り出し、温度23℃±2℃、湿度50%±5%において、24時間保管した。その後、加熱前と同様の方法により再度測長した（この距離をLとする）。これらの結果を用いて、下記数式1により寸法変化率を求め、サンプル数3の平均値を結果とした。

【0154】

【数3】

$$\text{寸法変化率} = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100 \quad (\text{数式11})$$

【0155】ここで、L₀は加熱前の評点間距離、Lは90℃で60時間加熱後の評点間距離を示す。

【0156】（6）光弾性係数：フィルムから長手方向20cm×幅方向1cmの短冊状にサンプルを切り出した。顕微偏光分光光度計（オーク製作所製TFM-12

0AFT-PC)を用いて、温度 $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\%\pm 5\%$ において、波長 515nm にて測定した。測定は、フィルム的一方を固定し、他方は無荷重および 500g の荷重をかけた状態で複屈折率を測定し、得られた結果から、単位応力による複屈折率の変化量を算出した。

【0157】(7)透湿度：フィルムから $60\text{mm}\times 60\text{mm}$ のサイズで試験片を切り出した。ネジ締め式の直径 40mm の透湿カップを用い、 65°C 、 $90\%\text{RH}$ に調整した恒温恒湿機にて評価した。これら以外の条件および操作は、JIS Z 0208と同様に行った。

【0158】(実施例1)イソブテンおよびN-メチルマレイミドからなる交互共重合体(N-メチルマレイミド含量 $50\text{mol}\%$ 、ガラス転移温度 157°C) 100重量部 ($60\text{重量}\%$)と、アクリロニトリルおよびスチレンの含量がそれぞれ $27\text{重量}\%$ および $73\text{重量}\%$ であるスチレンおよびアクリロニトリルからなる熱可塑性共重合体 67重量部 ($40\text{重量}\%$)とを熔融混練してペレットを作製した。Tダイを備えた熔融押出機にこのペレットを供給して、厚さ $100\mu\text{m}$ の原反フィルムを得た。

【0159】この原反フィルムを、延伸試験装置(東洋精機製作所、X4HD-HT)を用いて、延伸速度 $10\text{cm}/\text{分}$ 、延伸倍率 1.5 倍、延伸温度 160°C の条件で自由端縦一軸で延伸し、次いで同様の延伸条件で先の延伸方向とは直交する方向に自由端一軸延伸を行って厚さ $49\mu\text{m}$ の延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの光線透過率は 91% 、ヘイズは 0.3% であった。このフィルムの 65°C におけるリターデーションは 6.0nm *

*m、温度に対する傾きの絶対値は $0.118\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、このフィルムの 90°C で 60 時間放置後の寸法変化率は 0.03% であった。さらに、このフィルムの光弾性係数の絶対値は、 $1.9\times 10^{-13}\text{cm}^2/\text{dyne}$ であり、 $65^{\circ}\text{C}/90\%\text{RH}$ における透湿度は $231\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr})$ であった。

【0160】(比較例1)塩化メチレンとメタノールの混合溶剤から溶液キャスト法により成膜されたトリアセチルセルロースフィルム(富士写真フィルム社製フジタック：厚み $69\mu\text{m}$ 、ヘイズ 0.3%)のリターデーションを測定したところ、 25°C で 11.4nm 、 65°C で 22.6nm 、リターデーションの温度に対する傾きの絶対値は $0.257\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ であった。 90°C で 60 時間放置後の寸法変化率の絶対値が 0.13% であった。さらに、このフィルムの光弾性係数の絶対値は、 $32.4\times 10^{-13}\text{cm}^2/\text{dyne}$ であり、 $65^{\circ}\text{C}/90\%\text{RH}$ における透湿度は $1227\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{hr})$ であった。

【0161】

【発明の効果】本発明により、非晶性熱可塑性樹脂からなる透明フィルムであって、該フィルムの正面から測定した面内リターデーションの温度に対する傾きの絶対値が $0.15\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、かつ 90°C で 60 時間放置後の寸法変化率の絶対値が 0.07% 以下を満たす透明フィルムが得られる。その透明フィルムを液晶表示装置に組み込んだ場合には、使用環境下の温度条件が高くなっても、液晶表示装置の画像品位を低下させることなく、良好な性能を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA27 BB18 BB22 BB43
BC01 BC22
4F071 AA02 AA04 AA14X AA22X
AA34X AA35X AA76 AF30
AF35Y AF54Y AH16 AH19
BB06 BC01 BC10
4F207 AA03 AA13 AA21 AA28 AB14
AF15 AG01 AH73 KA01 KA17
KA19 KK64 KK66 KL84 KW41
4J002 BB00W BC06X BG09X BH02W
BQ00W GP00